

10/500 283
6-29-024

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 22 AUG 2003

WIPO PCT

| | | |
|----------------------------------|---|-------------------------|
| 出願人又は代理人 の書類記号 RDC39M/PCT | 今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。 | |
| 国際出願番号 PCT/JPO2/08071 | 国際出願日 (日.月.年) 07.08.02 | 優先日 (日.月.年) 14.02.02 |
| 国際特許分類(IPC) Int.Cl. ⁷ | B01J 35/02, 27/24, C01G 23/00// C01B 3/04, 13/02 | |
| 出願人(氏名又は名称) 科学技術振興事業団 | | |

| |
|---|
| 1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。 |
| 2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。 <input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で 9 ページである。 |
| 3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input checked="" type="checkbox"/> 国際出願に対する意見 |

| | | |
|---|------------------------------|---------|
| 国際予備審査の請求書を受理した日 12.05.03 | 国際予備審査報告を作成した日 04.08.03 | |
| 名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官(権限のある職員) 関 美 祝 (印) | 4G 9045 |
| 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 | | |

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-4, 7-8, 11-19 ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 5, 5/1, 6, 6/1, 9, 10 ページ、 22. 07. 03 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 2-4, 6, 8 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 1, 5, 7, 9, 10 項、 22. 07. 03 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-27 ~~ページ~~/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 ページ/図、 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 ページ、 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)

請求の範囲 1 — 10 有
請求の範囲 無

進歩性(IS)

請求の範囲 1 — 10 有
請求の範囲 無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲 1 — 10 有
請求の範囲 無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1-10に係る発明は、国際調査報告で引用されたいずれの文献にも開示されておらず新規性を有する。

請求の範囲1-10に記載された、 $\text{Ti(IV)O}_x\text{N}_y\text{F}_z$ で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒、該触媒からなる光水分解用触媒及び該触媒を製造する方法、いずれの文献にも開示されていないし、自明なことでもない。

また、請求の範囲1-10に係る発明は、国際調査報告で引用されたいずれの文献に対しても進歩性を有する。

本願発明の上記構成については当業者といえども容易に想到し得ないものである。

VIII. 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

請求の範囲1～8には、「アルカリ又はアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属Meをドープした $\text{MeTi(IV)O}_x\text{N}_y\text{F}_z$ で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒(但し、bが0.1～1, cが0.1～1, aはTi(VI)を維持する値であり、bおよびcとの関連で決まる。)」が記載されている。

一方、明細書には、「MeはSrなどのアルカリ土類金属であり(明細書第4頁)」との記載があり、実施例にはSrを用いたものしか記載されていないし、フッ化窒化チタンを含む光触媒において、「アルカリ」がアルカリ土類金属と同様である理由も明確に示されていない。

したがって、請求の範囲1～8に記載された発明は、明細書によって十分に裏付けられていない。

発明の開示

本発明の第1は、 $Ti(IV)O_aN_bF_c$ または $Ti(IV)O_aN_bF_c$ にアルカリ又はアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属 Me をドーブした $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒（但し、 b が0.1～1、 c が0.1～1、 a は $Ti(IV)$ を維持する値であり、 b および c との関連で決まる。）である。好ましくは、 $Ti(IV)O_aN_bF_c$ はアナタース構造、そして $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ はペロブスカイト～アナタース構造を持つことを特徴とする前記フッ化窒化チタンを含む光触媒であり、より好ましくは、少なくとも Pt 、 Ni および Pd からなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする前記フッ化窒化チタンを含む光触媒である。

本発明の第2は、 $Ti(IV)O_aN_bF_c$ または $Ti(IV)O_aN_bF_c$ にアルカリ又はアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属 Me をドーブした $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒（但し、 b が0.1～1、 c が0.1～1、 a は $Ti(IV)$ を維持する値であり、 b および c との関連で決まる。）からなる光水分解用触媒である。好ましくは、 $Ti(IV)O_aN_bF_c$ はアナタース構造、そして $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ はペロブスカイト～アナタース構造を持つことを特徴とする前記フッ化窒化チタンを含む光水分解用触媒であり、より好ましくは、少なくとも Pt 、 Ni 、 Ru および Pd からなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする前記各フッ化窒化チタンを含む光水分解用触媒である。

本発明の第3は、 $(NH_4)_2TiF_dX_{6-d}$ （但し、 d は1～6の整数

5 / 1

である)で表され、少なくともF

を含むフッ化ハロゲン化チタンニアンモニウムとハロゲン化アンモニウムとを等モル～ハロゲン化アンモニウムを少量過剰で最高温度 200℃～500℃、好ましくは 300℃～450℃、で焼成して粗原料を形成し、次いで該粗原料を酸素原子換算でアンモニアに対して 0.02%～10.00%の酸素、空気、または水を含んだアンモニア雰囲気で最高温度 350℃～700℃、好ましくは 400℃～600℃で5時間以上窒化熱合成して $Ti(IV)O_aN_bF_c$ (但し、a、bおよびcは前記発明第1と同じである。)からなる光触媒を製造する方法である。

発明の第4、 TiF_xX_{6-x} および/または $(NH_4)_2TiF_dX_{6-d}$ (但し、xおよびdは1～6の整数である。)で表され少なくともFを含むフッ化ハロゲン化チタンニアンモニウムと SrO 、 $SrOH$ および SrX からなる群から選択される少なくとも一種とを焼成して粗原料、または $SrTiF_6$ を形成し、次いで該粗原料または $SrTiF_6$ を酸素原子換算でアンモニアに対して 0.02～10.00%の酸素、空気、または水を含んだアンモニア雰囲気、最高温度 350℃～700℃で5時間以上窒化熱合成して $SrTi(IV)O_aN_bF_c$ (但し、a、bおよびcは前記発明第1と同じである。)からなる光触媒を製造する方法である。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例1の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物のX線回折線である。

第2図は、実施例1の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物の紫外・可視吸収特性を示す(拡散反射スペクトルから得られる。以下同じ)。

6 / 1

第 3 図は、実施例 1 の窒化後のフッ化窒化チタンを含む化合物に白

折線である。

第 2 3 図は、第 2 2 図の窒化化合物の紫外・可視吸収特性を示す。

第 2 4 図は、市販されているチタン酸ストロンチウム SrTiO_3 の X 線回折線である。

第 2 5 図は、第 2 4 図の化合物の紫外・可視吸収特性を示す。

第 2 6 図は、比較例 4 の市販されているチタン酸ストロンチウム SrTiO_3 をアンモニア NH_3 気流中下において、昇温速度 10 K/分 で 400°C (673 K) まで昇温した後、この温度で 5 時間保持した化合物の X 線回折線である。

第 2 7 図は、第 2 6 図の化合物の紫外・可視吸収特性を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説明する。

A. 本発明の光触媒類は、請求の範囲で記載された構成要件を満足すれば得られる。

$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_d\text{X}_{6-d}$ (但し、 d は $1\sim 6$ の整数である。) の化学組成のものとしては、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_2\text{Cl}_4$ など
を好ましいものとして挙げることができる。

$\text{SrTi(IV)O}_a\text{N}_b\text{F}_c$ の化学組成のものを作製する粗原料を得るための原料としては、 TiF_4 と SrF_2 とを混合したものを好ましいものとして挙げる
ことができる。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、この例示によ

り本発明が限定的に解釈されるものではない。

実施例 1

まずヘキサフルオロチタン(IV)酸二アンモニウム $((\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6)$ と塩化アンモニウム (NH_4Cl) をモル比で1:1で混合する。次にこの混合物を金管の中に入れ、口を溶接によって封じる。この封じた金管を電気炉の中で 400°C (673 K)、12時間焼成する。焼成後、酸素を含んだアンモニア気流下 (アンモニア流速 $0.2\text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 、酸素流速 $1\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) で 600°C (873 K)、12時間の窒化により合成した。

白金の上記材料への担持は、 $0.1\text{ mol} \cdot 0.1\text{ mol dm}^{-3}$ のテトラアンミンジクロロ白金 $\text{Pt}(\text{NH}_4)_4\text{Cl}_2$ 溶液 0.00357 dm^3 (Pt 3 wt%) を上記材料 0.3 g に湯浴上で含浸させ、水分を蒸発させた。これを 300°C (573 K) で2時間水素により還元処理を行った。

焼成後の材料のX線回折を第1図に示す。図中の回折ピークはすべて TiNF (論文; Angew. Chem. Int. Ed. Engle. 27 (1988), No. 7, p 929-930, から引用。) に帰属され、 TiNF の生成が確認された。上記材料の紫外・可視吸収特性 (拡散反射スペクトルから得られる。以下同じ) を第2図に示す。第2図より、上記材料は 600 nm までの可視光を吸収することがわかった。元素分析の結果より $\text{Ti} : \text{O} : \text{N} : \text{F}$ は $1 : 1.76 : 0.13 : 0.10$ ($\text{TiO}_{1.76}\text{N}_{0.13}\text{F}_{0.10}$) となった。

第3図に上記のとおり白金3%担持した材料 0.2 g を 10 vol. \% メタノール水溶液 0.310 dm^3 に懸濁し、 420 nm 以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化を示す。光源

20

請求の範囲

1. (補正後) $Ti(IV)O_aN_bF_c$ または $Ti(IV)O_aN_bF_c$ にアルカリ又はアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属 Me をドーピングした $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒(但し、 b が $0.1 \sim 1$, c が $0.1 \sim 1$, a は $Ti(IV)$ を維持する値であり、 b および c との関連で決まる。)

2. 少なくとも Pt 、 Ni および Pd からなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする請求の範囲 1 に記載のフッ化窒化チタンを含む光触媒。

3. $Ti(IV)O_aN_bF_c$ はアナタース構造、そして $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ はペロブスカイト～アナタース構造を持つことを特徴とする請求の範囲 1 に記載のフッ化窒化チタンを含む光触媒。

4. 少なくとも Pt 、 Ni および Pd からなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする請求の範囲 3 に記載のフッ化窒化チタンを含む光触媒。

5. (補正後) $Ti(IV)O_aN_bF_c$ または $Ti(IV)O_aN_bF_c$ にアルカリ又はアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一種の金属 Me をドーピングした $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ で表されるフッ化窒化チタンを含む光触媒(但し、 b が $0.1 \sim 1$, c が $0.1 \sim 1$, a は $Ti(IV)$ を維持する値であり、 b および c との関連で決まる。) からなる光水分解用触媒。

6. 少なくとも Pt 、 Ni 、 Ru および Pd からなる群から選択

される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする請求の範囲5に記載のフッ化窒化チタンを含む光水分解用触媒。

7. (補正後) $Ti(IV)O_aN_bF_c$ はアナターズ構造、そして $MeTi(IV)O_aN_bF_c$ はペロブスカイト～アナターズ構造を持つことを特徴とする請求の範囲5に記載のフッ化窒化チタンを含む光水分解用触媒。

8. 少なくとも Pt、Ni および Pd からなる群から選択される少なくとも一種の助触媒を担持させたことを特徴とする請求の範囲7に記載のフッ化窒化チタンを含む光水分解用触媒。

9. (補正後) $(NH_4)_2TiF_dX_{6-d}$ (但し、dは1～6の整数である。) で表され、少なくとも F を含むフッ化ハロゲン化チタンニアンモニウムとハロゲン化アンモニウムとを等モル～ハロゲン化アンモニウムを少量過剰で最高温度 $200^\circ C \sim 500^\circ C$ で焼成して粗原料を形成し、次いで該粗原料を酸素原子換算でアンモニアに対して $0.02\% \sim 10.00\%$ の酸素、空気、または水を含んだアンモニア雰囲気中で最高温度 $350^\circ C \sim 700^\circ C$ で5時間以上窒化熱合成して $Ti(IV)O_aN_bF_c$ (但し、a、bおよびcは請求の範囲1と同じ意味である。) からなる光触媒を製造する方法。

10. (補正後) TiF_xX_{6-x} および/または $(NH_4)_2TiF_dX_{6-d}$ (但し、xおよびdは1～6の整数である。) で表され少なくとも F を含むフッ化ハロゲン化チタンニアンモニウムと SrO 、 $SrOH$ および SrX からなる群から選択される少なくとも一種とを焼成して粗原料、または $SrTiF_6$ を形成し、次いで該粗原料または $SrTiF_6$ を酸素原子換算でアンモニアに対して $0.02 \sim 10.00\%$ の酸素、空気、または水を含んだアンモニア

2 2

雰囲気、最高温度 350℃～700℃で5時間以上窒化熱合成して $\text{SrTi(IV)O}_a\text{N}_b\text{F}_c$ (但し、a、bおよびcは請求の範囲1と同じ意味である。)からなる光触媒を製造する方法。